

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 D06N 3/14	A1	(11) 国際公開番号 WO99/24658 (43) 国際公開日 1999年5月20日 (20.05.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04900 (22) 国際出願日 1998年10月29日 (29.10.98) (30) 優先権データ 特願平9/307364 1997年11月10日 (10.11.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP] 〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 佐々木邦彦 (SASAKI, Kunihiko) [JP/JP] 鈴木義行 (SUZUKI, Yoshiyuki) [JP/JP] 〒694-0041 島根県大田市長久町長久イ446番地 コードレ化成株式会社内 Shimane, (JP) (74) 代理人 弁理士 前田純博 (MAEDA, Sumihiro) 〒100-0011 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号 帝人株式会社 知的財産部内 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CN, ID, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: LEATHER-LIKE SHEET AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF (54) 発明の名称 皮革様シート状物およびその製造方法 (57) Abstract A leather-like sheet comprising a base (I) essentially made from a nonwoven fabric (A) made of ultrafine-denier fiber rovings having a single-fiber fineness of 0.2 denier or below, a polymeric elastomer (B) and another polymeric elastomer (C), and a grain layer (II) formed on at least one surface of the base (I) which is constituted of a surface-grained layer (D) made from the polymeric elastomer (C) and a surface finish layer (E), characterized in that the apparent density of the base (I), the weight ratios of the nonwoven fabric (A) to the elastomers (B) and (C), the thickness of the grain layer (II), and the ratio of the load σ_{20} at 20 % elongation of the sheet in the lengthwise and widthwise directions to that σ_5 at 5 % elongation thereof are fall within their respective specific ranges.		

(57)要約

単繊維度 0.2 d e 以下の極細繊維束からなる不織布 (A) と高分子弾性体 (B) および高分子弾性体 (C) とからなる基材 (I) の少なくとも片面に、高分子弾性体 (C) からなる表面多孔層 (D) および表面仕上げ層 (E) からなる銀面層 (II) を有する皮革様シート状物において、基材 (I) の見掛密度、基材 (I) 中の不織布 (A) と高分子弾性体 (B) および高分子弾性体 (C) との重量比、銀面層 (II) の厚さ、皮革様シート状物のタテおよびヨコの 20 % 伸長荷重 (σ_{20}) / 5 % 伸長荷重 (σ_5) の比が特定範囲を満足することを特徴とする皮革様シート状物。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BH	カタール	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		

明細書

皮革様シート状物およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、薄く、柔軟性に富み、反発弾性が低く、かつ、強度が大きいカンガルー調の皮革様シート状物およびその製造方法に関するものである。更に詳しくは、高い層間剥離強力と透湿性および通気性を有するカンガルー調の皮革様シート状物およびその製造方法
10 に関するものである。

背景技術

従来、天然皮革様の柔軟性のある皮革様シート状物については、種々提案されている。例えば、1 d e 以下の極細繊維からなる絡合
15 不織布にポリウレタン樹脂を含浸、湿式凝固させた基材に、離形紙上にポリウレタン樹脂を塗布して作成したフィルムを貼り合わせるか、または、同基材にポリウレタン溶液を塗布、再度湿式凝固させた後、ポリウレタン樹脂着色塗料をグラビアロールコーティングしたもの、あるいは海島多成分繊維からなる絡合不織布にポリウレタ
20 ン樹脂を含浸、湿式凝固させた後、多成分繊維の一成分を溶剤等で溶出除去し0.2 d e 以下の極細繊維束とし、該極細繊維束からなる基材に上記の表面仕上げ加工を施したもの(特公昭63-5518号公報)等がある。しかしながら、これらの皮革様シート状物は、柔軟性については天然皮革に近い性質が得られるが、柔軟性、充実
25 感(腰)および革らしい低反発性を併せ持ち、更に通気性と透湿性をも兼ね備えたものは未だ得られていない。

また、柔軟で充実感(腰)のある人工皮革として高密度不織布を

用い、該高密度不織布への含浸樹脂量を少なくしたものも提案されている（特開平4-185777号公報）が、表面のソフト感に欠け、層間強度も弱く、厳しい条件で着用される靴材料としては十分でなく、通気、透湿性も不十分である。

- 5 本発明の目的は、薄く、柔軟性に富み、反発弾性が低く、かつ、強度が大きいカンガルー調の皮革様シート状物、更に詳しくは、高い層間剥離強力と透湿性および通気性を有するカンガルー調の皮革様シート状物およびその製造方法を提供することである。

10 発明の開示

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、単繊維0.2 μ m以下の極細繊維束からなる不織布（A）と高分子弾性体（B）および高分子弾性体（C）とからなる基材（I）の少なくとも片面に、高分子弾性体（C）からなる表面多孔層（D）および表面仕上げ層（E）からなる銀面層（II）を有する皮革様シート状物において、

- （1）基材（I）の見掛け密度が、0.37～0.65 g/cm³、
（2）基材（I）中の不織布（A）と高分子弾性体（B）および高分子弾性体（C）との重量比が45：55～69：31、
20 （3）銀面層（II）の厚さが、0.01mm～0.18mm、
（4）皮革様シート状物のタテおよびヨコの20%伸長荷重（ σ_{20} ）／5%伸長荷重（ σ_5 ）の比が、5以上20以下であること、
を満足する範囲にあることを特徴とする皮革様シート状物およびその製造方法を見出し、本発明を完成するに至った。

25

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明に用いられる皮革様シート状物は、0.2 de 以下の極細繊維束からなる不織布（A）と高分子弾性体（B）および高分子弾性体（C）とからなる基材（I）の少なくとも片面に、高分子弾性体（C）からなる表面多孔層（D）および表面仕上げ層（E）からなる銀面層（II）を有するものである。

該皮革様シート状物の基材（I）を構成する不織布（A）は単繊維度0.2 de 以下の極細繊維束からなるものである。極細繊維を形成する高分子重合体としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12等のポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステルが挙げられる。極細繊維の単繊維度は、0.2 de 以下であり、好ましくは、0.1 de 以下、特に好ましくは0.0001～0.05 de である。なお、単繊維度は平均単繊維度であればよい。該極細繊維は、束状になっていることが必要であり、一つの束に極細繊維が好ましくは、10本から5000本、更に好ましくは、100本から2000本含まれていることが好ましい。

高分子弾性体（B）は、ポリウレタンエラストマー、ポリウレアエラストマー、ポリウレタン・ポリウレアエラストマー、ポリアクリル酸樹脂、アクリロニトリル・ブタジエンエラストマー、スチレン・ブタジエンエラストマー等が挙げられるが、なかでもポリウレタンエラストマー、ポリウレアポリウレアエラストマー、ポリウレタン・ポリウレアエラストマー等のポリウレタン系が好ましい。これらポリウレタン系エラストマーは、平均分子量500～4000のポリエーテルグリコール、ポリエステルグリコール、ポリエステル・エーテルグリコール、ポリカプロラクトングリコール、ポリカーボネートグリコール等から選ばれた、一種または二種以上のポリマーグリコールと、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、

キシリレジンイソシアネート、トリレジンイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート等の有機ジイソシアネートと、低分子グリコール、ジアミン、ヒドラジン、又は有機酸ヒドラジッド、アミノ酸ヒドラジッド等のヒ
5 ドラジン誘導体等から選ばれた鎖伸長剤とを反応させて得られたものである。高分子弾性体（B）の100%伸長モジュラスは、40～300 Kg/cm²であることが好ましい。100%伸長モジュラスが、40 Kg/cm²未満の場合には得られた皮革様シート状物は柔軟性に富むが、耐熱性、耐溶剤性等が乏しくなり、300 Kg
10 g/cm²を越える場合には得られた皮革様シート状物の風合いが硬くなり好ましくない。高分子弾性体（B）の100%伸長モジュラスを好ましい範囲に調整する方法としては、例えばポリウレタンエラストマーを用いる場合、ポリマー中の有機ジイソシアネート含有量と鎖伸長剤量を調整することによって容易に行うことができる。
15 また該高分子弾性重合体（B）を不織布中に含浸させるためには、通常、該高分子弾性重合体（B）を有機溶剤溶液または分散液（水性エマルジョンを含む）の形で不織布に含浸させる。ここで、高分子弾性重合体（B）の溶剤を含む溶液としては、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒド
20 ロフラン等の高分子弾性重合体（B）の良溶媒からなる溶液、またはこれらに水、アルコール、メチルエチルケトン等を混合した溶液等が好ましく用いられる。これらの高分子弾性重合体（B）の溶剤を含む溶液は、前記高分子弾性重合体（B）の一部を溶解、または、膨潤させる必要があることから、高分子弾性重合体（B）の溶剤を
25 少なくとも50%以上、好ましくは70%以上含有することが好ましい。含浸させる高分子弾性重合体（B）の濃度は、5～25%、好ましくは10～20%であることが好ましく、12～18%であ

ること特に好ましい。

高分子弾性重合体 (C) は、上記高分子弾性重合体 (B) と同様なものを用いることができるが、100%伸長モジュラスは40～150 Kg/cm²であることが好ましい。100%伸長モジュラスが、40 Kg/cm²未満の場合には得られた皮革様シート状物は柔軟性に富むが、耐磨耗性、耐熱性、耐溶剤性等が乏しくなり、150 Kg/cm²を越える場合には得られた皮革様シート状物の風合いが硬くなり、耐屈曲性、低温時硬さ等の性質が劣り好ましくない。

10 ここで、高分子弾性体 (C) は基材 (I) の構成成分として用いられるほか、表面多孔層 (D) として用いられる。すなわち、高分子弾性体 (C) は表面多孔層 (D) として高分子弾性体 (B) が含浸された不織布 (A) の少なくとも片面に塗布された後、高分子弾性体 (B) が含浸された不織布 (A) 中に染み込ませることによつて、不織布 (A) と高分子弾性体 (B) および高分子弾性体 (C) 15 との重量比を45:55～69:31の範囲とする。ここで、不織布 (A) の重量は極細化処理した後の重量をいう。高分子弾性体 (B) および高分子弾性体 (C) の割合が31%未満の場合、不織布 (A) 中の高分子弾性体の絶対量が少なすぎ、反発弾性は小さい 20 が高分子弾性体による不織布 (A) の補強効果が小さく、靴等の使用条件の厳しい用途においては強度不足となり、型崩れ等の問題が生じることとなる。また、55%を越える場合、反発弾性が強くなりすぎるため好ましくない。また、このように高分子弾性体 (C) を高分子弾性体 (B) が含浸された不織布 (A) 中に染み込ませることによつて、基材 (I) と銀面層 (II) との剥離強力を高めること 25 ができ、好ましくは少なくとも2.5 Kg/cmとすることができる。

基材（I）の見掛密度は、 $0.37 \sim 0.65 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、 $0.39 \sim 0.60 \text{ g/cm}^3$ であることが特に好ましい。

表面多孔層（D）は、前述の通り基材（I）の少なくとも片面に形成され、上記高分子弾性体（C）から成る多孔層である。該表面多孔層（D）の表面には更に表面仕上げ層（E）が形成される。ここで、表面仕上げ層（E）は外観品位、耐久性、耐摩耗性、耐候性、耐変色性等を維持し得る高分子弾性重合体で形成させることが重要である。具体的には、ポリウレタン系重合体、ポリアミノ酸樹脂、
10 ポリアミド樹脂、ポリアクリル酸樹脂等を挙げることができる。表面仕上げ層（E）は、塗布する高分子弾性重合体の100%伸長モジュラスが $60 \sim 150 \text{ kg/cm}^2$ の範囲にあるものを用いる場合厚さ $5 \sim 100 \mu\text{m}$ とし、100%伸長モジュラスが $150 \sim 300 \text{ kg/cm}^2$ の範囲にあるものを用いる場合厚さ $3 \sim 30 \mu\text{m}$
15 とするのが好ましい。これら表面多孔層（D）および表面仕上げ層（E）を銀面層（II）という。該銀面層（II）の厚さは $0.01 \text{ mm} \sim 0.18 \text{ mm}$ であり、好ましくは $0.05 \text{ mm} \sim 0.15 \text{ mm}$ である。銀面層（II）には微細孔が存在することが好ましく、表面には孔径 $0.5 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$ の微細孔が少なくとも 50 個/cm^2
20 存在することが好ましい。

本発明の皮革様シート状物は、透湿性および通気性に優れたものであり、透湿度は少なくとも $5 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{hr}$ 、通気性は少なくとも $0.5 \text{ リットル/cm}^2 \cdot \text{hr}$ であることが好ましい。更に、本発明の皮革様シート状物は、皮革様シート状物のタテおよびヨコ
25 の20%伸長荷重（ σ_{20} ）/5%伸長荷重（ σ_5 ）の比が、5以上20以下であることが必要である。この比が5未満の場合、柔軟性に欠け、伸び易い性質を有するようになり、上限は、高ければ高い

程良いが、現技術レベルにおいては20を越えることは困難である。
この特定の範囲内とすることにより、得られた皮革様シート状物は、
風合いが柔らかく、かつ、大きな変形力が加わった場合においても
伸びすぎず、一定の伸び止め感を有するものとなる。

5 本発明の皮革様シート状物は、単繊維0.2 μ m以下の極細繊維束からなる不織布(A)と高分子弾性体(B)および高分子弾性体(C)とからなる基材(I)の少なくとも片面に、高分子弾性体(C)からなる表面多孔層(D)と表面仕上げ層(E)とからなる銀面層(II)を有する皮革様シート状物の製造方法において、

10 (5) 基材(I)を製造するにあたり、極細繊維束形成性繊維からなる不織布(a)に高分子弾性体(B)の溶液を含浸し、該不織布(a)をその厚さの95%以下の間隙で圧縮、スクイズした後、圧縮が回復しない間に高分子弾性重合体(C)の溶液を塗布し、その一部を該不織布(a)中に浸透させ、次いで該不織布(a)中の高
15 分子弾性体(B)および高分子弾性体(C)を該不織布(a)を構成する極細繊維束形成性繊維と実質的に非接合状態に凝固し、脱溶媒、乾燥させること、

(6) 基材(I)の少なくとも片面に、高分子弾性体(C)からなる表面多孔層(D)を形成した後、不織布(a)を極細化処理し、
20 更にその表面に表面仕上げ層(E)を形成する前あるいは後に、高分子弾性体(B)および高分子弾性体(C)の軟化温度に対してマイナス100℃～マイナス10℃の温度範囲でプレスし、元の厚さの60%～95%に減少せしめること、

(7) 該基材(I)と該銀面相(II)とからなる皮革様シート状物
25 を揉み加工し、皮革様シート状物のタテおよびヨコの20%伸長荷重(σ_{20})/5%伸長荷重(σ_5)の比が、5以上20以下とすること、

を行うことによって製造することができる。

ここで、単繊維度 0.2 de 以下の極細繊維束からなる不織布

(A) は、当初単繊維度 0.2 de 以下の極細繊維束形成性繊維を用いて不織布 (a) を作成し、高分子弾性重合体を含浸させた後、極
5 細化処理を行い、0.2 de 以下の極細繊維束からなる不織布

(A) とする。すなわち、単繊維度 0.2 de 以下の極細繊維束形成性繊維とは、後に溶剤処理あるいは溶割処理等することによって単繊維度 0.2 de 以下の極細繊維束とすることができる繊維をいう。

該極細繊維束形成性繊維としては、例えば、多成分の高分子重合体
10 からなる複合繊維が挙げられ、複合繊維の形態としては、例えば、海島型、貼り合わせ型等が挙げられるが、海島型を用いることが好ましい。用いられる高分子重合体の種類としては、上記ポリアミド、ポリエステルのほか、ポリエチレン、ポリプロピレン、高分子量ポリエチレングリコール、ポリスチレン、ポリアクリレート等を挙げ
15 ることができる。

ここで、本発明の皮革様シート状物の製造方法を具体例を挙げて説明する。

海島型複合繊維である極細繊維束形成性繊維を、従来公知のカード、ランダムウェッバー、クロスレーヤー等にかけてウェブを形成
20 する。得られたウェブの厚さ方向に対して、好ましくは 500 ~ 3000 本/cm²、特に好ましくは、800 ~ 2000 本/cm²のバープ貫通パンチング本数でニードルパンチングを施し、極細繊維束形成性繊維を絡合させ、不織布 (a) を作成する。バープ貫通パンチング本数が 500 本/cm²未満では、不織布の絡合が不十分
25 分となり強度不足となり、それを用いて作成されたヌバック調人工皮革のライティング効果も不十分となるため好ましくない。また、バープ貫通パンチング本数が 3000 本/cm²よりも多くなると、

ニードルパンチングを過剰に受け、絡合繊維の損傷が大きくなり、不織布（A）にへたりが発生するため好ましくない。ここで、パーブ貫通パンチング本数とは、使用するニードルとして少なくとも1つのパーブを有するものを使用し、最先端に位置するパーブがウェブの厚さ方向に貫通する深さでパンチングを行った時の打ち込み本数を1 cm²当たりの値に換算した数値をいう。得られた不織布

（a）を加熱処理し、複合繊維の海成分を軟化させた後、カレンダーロール等で加圧処理し、厚さ、見かけ密度および面平滑性の調整を行なうことが好ましい。この調整は、目的とする皮革様シート状物の用途により任意に設定できるが、例えば不織布の厚さは、0.4～6.0 mm、見かけ密度0.25～0.45 g/cm³、フラット面とすることが好ましい。この場合、加熱されたカレンダーロールで加圧することにより、加熱処理と加圧処理とを同時に行うことができるので特に好ましい。

15 このようにして得られた不織布（A）に高分子弾性重合体（B）の溶液または分散液を含浸付与し、凝固させ、基材（I）を作成する。

また前記高分子弾性重合体（B）を不織布（a）中に含浸させるためには、通常、該高分子弾性重合体（B）を有機溶剤溶液または分散液（水性エマルジョンを含む）の形で不織布（a）に含浸させる。ここで、高分子弾性重合体（B）の溶剤を含む溶液としては、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン等の高分子弾性重合体（B）の良溶媒からなる溶液等が好ましく用いられる。含浸させる高分子弾性重合体
25 （B）の濃度は、皮革様シート状物としてのソフト性等の点から、5～25%であることが好ましく、10～20%であること特に好ましく、12～18%であることが更に好ましい。

得られた基材は、基材厚さの 95 % 以下、好ましくは 60 ~ 95 %、更には、65 ~ 90 % にスクイーズした後であって、該圧縮が回復しない間に高分子弾性体 (C) の溶液を塗布し、その一部を該不織布 (a) 中に浸透させ、次いで該不織布 (a) 中の高分子弾性体 (B) を該不織布 (a) を構成する極細繊維束形成性繊維と実質的に非接合状態に凝固し、脱溶剤、乾燥させる。ここで、「非接合状態に凝固させる」とは、極細繊維束形成性繊維をとりまく高分子弾性重合体 (B) 及び (C) が繊維の交差部及び非交差部において極細繊維束形成性繊維全体を接着することなく一部空隙を保ったまま凝固している状態を言う。このような凝固形態とするためには、不織布 (a) の繊維表面に、高分子弾性体 (B) 及び (C) との接合を妨げる有機シリコーン、フッ素化合物等の物質をあらかじめ処理するか、あるいは高分子弾性体 (B) 及び (C) の溶液中の湿式凝固剤、多孔調整剤等の添加量を調節し、疎水性 / 親水性バランスを変化させることによって、該高分子弾性体 (B) 及び (C) が極細繊維から離れて凝固するようにすることができる。

次いで、この高分子弾性体 (C) の表面に該高分子弾性体 (C) の溶剤を含有する液体を 50 ~ 250 メッシュのグラビアロールで塗布し、スキン層を部分的に溶解させ開放孔を形成せしめる。具体的には高分子弾性体 (C) がポリウレタン系弾性体の場合、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等を 50 ~ 100 % 含む溶剤を前述のグラビアメッシュロールで 1 ~ 10 g / m² 塗布し、乾燥する。メッシュロールによって転写された溶剤により高分子弾性体 (C) の多孔質層のスキン層を溶解することができ、開放孔が形成される。これによって次に行う極細繊維束を形成させるための溶剤抽出の際、該開放孔により、抽出溶剤の浸透、拡散を促進させることができ、抽出速度がアップし、生産効率が向上する。更に、

最終目的物である皮革様シート状物に高度の通気性、透湿性を付与することができる。

次に極細繊維束形成性繊維を極細化させる処理を施す。ここで極細化処理とは、極細繊維束形成性繊維が海島型複合紡糸繊維からなる場合においては海成分の溶媒であり、かつ高分子弾性体（B）及び（C）の非溶媒である液体で処理することであり、また、極細繊維束形成性繊維が貼り合わせ型繊維からなる場合においてはその一成分を膨潤させる薬液処理等を行うことによって、あるいは高圧水流等を利用して分割することを意味する。具体的には、繊維が低密度ポリエチレンとナイロンー6を混合紡糸した海島型複合紡糸繊維の場合、熱トルエン、キシレン等で低密度ポリエチレンを溶出する方法であり、また、ナイロンー6とイソフタル酸ソジウムスルホネートを2～8%共重合したポリエチレンテレフタレートを交互貼り合わせた型の繊維の場合、2～5%の苛性ソーダ溶液に浸漬し、あるいは1～5%の塩酸で処理した後、それぞれ中和処理後、高圧水流で分割させる等の方法がある。

更に、高分子弾性体（B）の軟化温度に対してマイナス10℃～マイナス100℃の温度範囲で加熱プレスし、元の厚さの95～60%に減少せしめる。この操作は表面多孔層（D）上に表面仕上げ層（E）を形成する工程の前または後でもよい。この際できるだけ表面多孔層（E）の密度を上げず基材（I）の密度を上げるため、基材（I）の温度が高くなるように基材（I）側を高温面に接触させてプレスすることが好ましい。このように、表面仕上げ層（E）の密度を低く保ち、基材（I）の密度を高めた皮革様シート状物は、天然皮革が持つ特有の構造である『肉辺（にべ）をしめ、銀面をたるませた構造』に近似し、天然皮革特有の充実感（腰）と表面の繊細なシボ感を兼ね備えたシート状物となる。ここで、基材（I）の

- 見掛密度は $0.37 \sim 0.65 \text{ g/cm}^3$ であり、好ましくは $0.39 \sim 0.60 \text{ g/cm}^3$ である。基材 (I) の見掛密度が 0.37 g/cm^3 未満では充実感に乏しくなり、 0.65 g/cm^3 を越えると風合いが固くなり好ましくない。表面多孔層 (D) および
- 5 表面仕上げ層 (E) からなる銀面層 (II) の見掛密度は、 $0.35 \sim 0.65 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.38 \sim 0.60 \text{ g/cm}^3$ である。銀面層 (II) の見掛密度が 0.35 g/cm^3 未満の場合は、剥離強力が弱くなり、 0.65 g/cm^3 を越えると風合いが固く好ましくない。
- 10 加熱プレスする際の温度は、高分子弾性重合体 (B) の軟化温度より 100°C 低い温度から高分子弾性重合体 (B) の軟化温度までの間で行うのが好ましい。高分子弾性重合体 (B) の軟化温度より高い場合、加熱プレス時の熔着が生じ、風合いを阻害するので好ましくなく、軟化温度より 100°C 以上低い温度では加圧圧力を上げ
- 15 ても基材 (I) の密度アップ効果が小さく、本発明の目的を達しない。加熱プレスする際には、加圧温度と加圧圧力の関係が下記式
- (1) および (2) の条件を満たす範囲にあることが好ましい。
- $$(SP - 100) \leq T \leq (SP - 10) \dots (1)$$
- $$(5 \times 10^3) \leq P \times T \leq (1 \times 10^5) \dots (2)$$
- 20 [ここで、T はロールプレスにおける加圧温度 ($^\circ\text{C}$)、P は加圧圧力 (kg/cm)、SP は高分子弾性重合体 (C) の軟化温度 ($^\circ\text{C}$) をあらわす。]
- P \times T が 5×10^3 より小さいと加圧効果が十分でなく、 1×10^5 より大きいと厚さ変化が大きすぎ好ましくない。加熱プレス後の
- 25 厚さが元の厚さに対して 95% 以上の場合、基材 (I) の密度アップ効果が小さく、 60% 以下の場合、融着が過度になり風合いが硬くなり好ましくない。加熱プレスする具体的な方法は、例えば、ロ

ール毎に温度差をつけられるロールプレス機、加熱ロールを有するベルト加圧機、加熱チャンバーとロールプレスとが併設されたもの等を使用することができる。

次いで、高分子弾性重合体（C）からなる表面多孔層（D）の表面に仕上げ層（E）を形成する。塗布する方法は、これらの高分子弾性重合体の有機溶剤溶液をグラビアロールコーター、リバースロールコーター、スプレー等を用いた方法によって塗布する。また、離形紙上に作成したフィルムをバインダーなどで貼合わせることもできる。ここで仕上げ層（E）を形成する際、表面多孔層（D）の開放孔を閉塞しないことが重要である。そのため、塗布する高分子弾性重合体の樹脂濃度、溶液粘度、塗布後の浸透時間等を調整する。

次いで得られた皮革様シート状物に揉み加工を施す。揉み加工の方法としては、例えばシート状物をクランプに把持し、一方のクランプをシートに揉み変形が加わるように駆動させる方法、あるいは2つの組合わさった突起を有するステーキの間にシート状物を通しシート状物に突起を押し込みながら揉みほぐしを行う方法等が挙げられる。

このようにして得られた皮革様シート状物は、通気性、透湿性に優れ、風合いが柔らかく、かつ、大きな変形力が加わった場合においても伸びすぎず、一定の伸び止め感を有するものとなる。更に、該皮革様シート状物は、基材（I）と銀面層（II）との剥離強力が強いいため、靴用素材等に適したものとなる。

25 実施例

以下本発明の実施形態を実施例を示して詳細説明する。

以下に実施例を示し、本発明を説明するが、本発明はこれらの実

施例に限定されるものではない。

実施例において、それぞれの測定項目は下記の測定方法に従って測定した。

- 1) 厚さ：スプリング式ダイヤルゲージ（荷重 120 g/cm^2 ）にて測定した。
- 2) 伸長モジュラス：樹脂フィルム（厚さ約 0.1 mm ）より採取したテストピースを恒速伸長試験器で $100\%/min$ にて伸長試験し、 100% 伸長時点の荷重を読み取り kg/cm^2 単位に換算する。テストピースは J I S - K - 6 3 0 1 - 2 号型ダンベルに準拠する。
- 3) σ_{20} あるいは σ_5 ：皮革様シート状物から採取したテストピースを恒速伸長試験器で伸長試験し 5% 、 20% 伸長時の荷重の値で示す。テストピースは J I S - K - 6 5 5 0 5 - 2 - 1 に準拠する。
- 4) 軟化温度：高化式フローテスターを使用、昇温速度 1°C/min 、予備荷重 2.18 kg の条件下で測定し、ポリマーが流出し始めた温度を軟化温度とする。
- 5) 透湿度：J I S - K - 6 5 4 9 による。
- 6) 通気度：J I S - P - 8 1 1 7 の方法に準じ、ガーデンソメーターにより測定した 50 cc の空気が通過するのに要した時間から $[\text{リットル}/\text{cm}^2 \cdot \text{hr}]$ の単位に換算した値で示す。
- 7) 銀面層、基材層の見掛密度：幅 $2.5\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ のテストピース銀面層と基材層との界面において銀面層側に繊維を連続層として含まないようにスライスし銀面層と基材層についてそれぞれ厚さと重量を測定し計算により求める。
- 8) 剥離強力：幅 $2.5\text{ cm} \times$ 長さ 15 cm のテストピース銀面層側に同じサイズの平織り布をはりあわせた P V C シートとをウレタ

ン系接着剤で接着する。このテストピースに2 cm間隔で5区間の印をつけ恒速引張試験器で50 mm/minの速度で剥離試験を行う。この時の剥離強力を記録計に記し2 cm間隔の5区間のそれぞれの部分の最小値を読みその5点の平均値を幅1 cmに換算して表示する。

9) 表1、表2、表3中、「風合い」は以下の評価をした。

◎：優れている ○：良い ×：硬い

10) 表1、表2、表3中、「腰の強さ」は以下の評価をした。

◎：優れている ○：良い ×：不足

10 11) 表1、表2、表3中、「表面シボ感」は以下の評価をした。

◎：優れている ○：良い ×：大シワ

[実施例1-(1)、(2)、(3)、比較例1]

不織布(A)の作成

15 ナイロン6と低密度ポリエチレンとを50/50で混合紡糸し、
織度4.5 de、カット長51 mmの海島型複合紡糸繊維を得た。
これをカードとクロスレーヤを用いウェブとなし、ニードルロッカー
でニードルパンチングを1000本/cm²行い、次いで15
0℃の熱風チャンバーで加熱し90℃のカレンダーロールでプレス
20 し重さ450 g/m²、厚さ1.6 mm、見掛密度0.28 g/cm³の不織布(a)を得た。

含浸溶液の作成

ポリマージオールとしてポリテトラメチレングリコール(Mw 1480)とポリヘキサメチレンアジペート(Mw 1500)とをモ
25 ル比で50/50に混合したものを用い、これらとジフェニルメタンジイソシアネート、エチレングリコールとをジメチルホルムアミド(以下、「DMF」と略記する。)中で反応させ、ポリウレタン

弾性重合体（100%伸長モジュラス160 kg/cm²、軟化温度205℃）から成る高分子弾性重合体（B）を得た。得られた高分子弾性重合体（B）の15%溶液に、アルキレンエーテル変成シリコン、カルピノール変成シリコン、セルロース系添加剤、および
5 黒色トナーを添加し、含浸溶液を作成した。

表面塗布溶液の作成

ポリマージオールとして、ポリテトラメチレングリコール（Mw 1980）とポリヘキサメチレンアジペート（Mw 2000）とを
モル比で50/50に混合したものを用い、それらとジフェニルメ
10 タンジイソシアネート、エチレングリコールとをDMF中で反応させ、ポリウレタン弾性重合体（100%伸長モジュラス90 kg/cm²、軟化温度180℃）から成る高分子弾性重合体（C）を得た。得られた高分子弾性重合体（C）の20%溶液に、アルキレン
エーテル変成シリコン、カルピノール変成シリコン、セルロース系
15 添加剤、黒色トナーを添加し、表面多孔層（D）として塗布する表面塗布溶液を作成した。

多孔層を有する基材（I）の作成

前記不織布（a）を前記含浸溶液中に浸漬し、次いで該含浸不織布を回転する金属ロール上に導き鋼板のバネを利用したドクターナ
20 イフを使用して金属ロールに押し付けながら該含浸不織布を元の厚さの90%に圧縮しつつ含浸液をスクイズし、その出口側で該含浸不織布の圧縮が回復しない間に前記塗布溶液を550 g/m²塗布した。次いで、これを12%のDMF凝固浴に浸漬し、含浸溶液を凝固させ、水洗脱溶媒、乾燥した。その後、80℃の熱トルエン中
25 に浸漬し、海島型複合紡糸繊維の海成分であるポリエチレンを抽出除去し、極細繊維を得た。得られた極細繊維は平均単繊度0.003 deだった。

このようにして基材 (I) の片面に高分子弾性重合体 (C) からなる表面多孔層 (D) を有するシート状物を得た。得られたシート状物の断面構造を走査型電子顕微鏡で観察した結果、繊維の周囲にわずかな空隙を保ってポリウレタン樹脂が凝固しており、実質的に非接合構造をなしておりまた高分子弾性体 (C) が基材 (I) に約 0.15 mm 沈み込んでいることを確認した。更に、このシート状物を基材 (I) と表面多孔層 (D) との界面でスライスし、基材 (I) 中の繊維成分と高分子弾性体 (B) および高分子弾性体 (C) との割合を、溶剤抽出法で求めたところ 56 : 44 であった。

10 表面仕上げ層 (E) の形成

ポリウレタン樹脂 (芳香族イソシアネート系ポリエステル / ポリエーテルポリウレタン、100% 伸長モジュラス : 250 kg / cm²) を 10% 含有する有機溶剤溶液に黒色トナーを添加した塗料を表面仕上げ層 (E) として用いた。該塗料を、表面多孔層 (D) 上に 110 メッシュのグラビアロールで 2 回塗布し、乾燥した後、子牛の毛穴調エンボスを用いて 180℃ でエンボスを行い、更に前記塗料に艶調整剤 (シリカ) を加えたものを 110 メッシュグラビアロールで 1 ロール塗布し、乾燥した。得られたシート状物は、厚さ 1.26 mm、重さ 480 g / m²、見掛密度 0.38 g / cm³ であった。

プレス加工

次いで得られたシート状物の基材 (I) 側を 180℃、銀面層 (II) 側を 80℃ の平滑金属ロールに接触させ、加圧圧力を 35、200、400 kg / cm の線圧で線速度 2 m / min プレスした。

25 揉み加工

次いで得られたシート状物を遠赤外線加熱を有するソロバン珠揉み機で揉み処理を行った。得られたシート状物は、ソフト性に富む

とともに基材層（Ⅰ）の腰が適度に強く、表面のシボ感も優れており、カンガルー調の皮革様シート状物であった。得られた皮革様シート状物の基材層（Ⅰ）と銀面層（Ⅱ）との界面でスライスし、基材層（Ⅰ）と銀面層（Ⅱ）との厚さ、見掛密度を測定した。これらの特性値を表 1 に示す。一方、比較例 1 にプレス加工を行わず、揉み加工も行なわないものを示した。このものは、風合いが硬く、挫掘しわが大きく革らしさに欠けるものであった。

〔実施例 2〕

実施例 1 で作成した表面多孔層（D）を有するシート状物の多孔層表面に DMF：メチルエチルケトン（以下、「MEK」という。）＝70：30 の混合溶剤をグラビアロールで塗布し、乾燥させ、表面のスキン層を溶解して開放孔を形成した。これを実施例 1 と同様熱トルエンで抽出処理し、極細化した。実施例 1 と比較して溶剤の通過性がよく、抽出時間は 30 % 短縮された。

次いで実施例 1 で使用した表面仕上げ層（E）ポリウレタン塗料をグラビアロールで塗布し、後の工程を実施例 1 と同様に処理をした。得られたシート状物の特性を表 1 に示した。実施例 1 に対比して、通気度、透湿度に優れていた。また、得られたシート状物の表面を走査型電子顕微鏡で写真撮影したところ表面には、0.5～15 μm の微細孔が 112 個 / cm^2 存在した。

〔実施例 3 - (1)、(2)、比較例 2 および比較例 3〕

実施例 1 で作成した高分子弾性重合体（B）と同じ原料を使用し、仕込み量をそれぞれ変更し、100 % 伸長モジュラスが (1) 80 kg / cm^2 および (2) 260 kg / cm^2 の 2 種類のものを合成した。このものの軟化温度はそれぞれ 175、210 $^{\circ}\text{C}$ であった。このポリウレタン弾性体を使用する以外は実施例 1 と同様の条件で表面仕上げ層（E）の製造を行い、表 2 に示す条件でプレス加工した

後、揉み加工を行った。これらの特性値を表 2 に示す。得られた 2 種類のシート状物のそれぞれを基材 (I) と表面多孔層 (D) との界面でスライスし、基材 (I) 中の繊維成分と高分子弾性体 (B) および高分子弾性体 (C) との割合を溶剤抽出法で求めたところ、
5 2 種類とも 57 : 43 であった。

また、比較例 2 および 3 として、実施例 3 - (1)、(2) のそれぞれに対してプレス加工および揉み処理を行なわない以外は同様に行った。結果を表 2 に示す。

[実施例 4 および比較例 4 ~ 7]

10 不織布 (a) の作成

ナイロンー 6 とポリエチレン ($M I = 20 g / 10 min$) とを中空交互張り合せ 48 層の断面構造となるように紡糸し、織度 4.5 de、カット長 51 mm の張合わせ型複合紡糸繊維を得た。

得られた繊維をカードとクロスレーヤを用いてウェブとなし、ニードルロッカーでニードルパンチングを $1000 本 / cm^2$ 行い、
15 続いて $150^{\circ}C$ の熱風チャンバーで加熱し、 $90^{\circ}C$ のカレンダーロールでプレスし、重さ $520 g / m^2$ 、厚さ 2.0 mm、見掛密度 $0.26 g / cm^3$ の不織布 (a) を得た。

含浸溶液の作成

20 ポリマージオールとしてポリテトラメチレングリコール ($Mw 1480$) とポリカプロラクトン ($Mw 1540$) とをモル比で 50 / 40 に混合したものを用い、これらとジフェニルメタンジイソシアネート、エチレングリコールとを DMF 中で反応させてポリウレタン弾性重合体 (100% 伸長モジュラス $90 kg / cm^2$ 、軟化
25 温度 $185^{\circ}C$) を得た。得られたポリウレタン弾性重合体の 13% 溶液に、アルキレンエーテル変成シリコン、カルピノール変成シリコン、セルロース系添加剤、および黒色トナーを添加して含浸溶液

を作成した。

表面塗布溶液の作成

前記「含浸溶液の作成」で得たポリウレタン弾性重合体の20% DMF溶液に、アルキレンエーテル変成シリコン、カルビノール変
5 成シリコン、セルロース系添加剤、黒色トナーを添加し、表面塗布溶液を作成した。

多孔層を有する基材 (I) の作成

前記不織布 (a) を前記含浸溶液中に浸漬し、次いで該含浸不織
布を回転する金属ロール上に導き鋼板のバネを利用したドクターナ
10 イフを使用して金属ロールに押し付けながら該含浸不織布を元の厚
さの85%に圧縮しつつ含浸液をスクイズし、その出口側で該含浸
不織布の圧縮が回復しない間に前記塗布溶液を600 g/m²塗布
した。次いで、これを12%のDMF凝固浴に浸漬し、含浸溶液を
凝固させ、水洗脱溶媒、乾燥した。その後、80℃の熱トルエン中
15 に浸漬し、張合わせ型複合紡糸繊維の一方の成分であるポリエチレ
ンを抽出除去し、極細繊維を得た。得られた極細繊維は平均単繊維度
0.1 de だった。

このようにして基材 (I) の片面に高分子弾性重合体 (C) から
なる表面多孔層 (D) を有するシート状物を得た。得られたシート
20 状物の断面構造を走査型電子顕微鏡で観察した結果、繊維の周囲に
わずかな空隙を保ってポリウレタン樹脂が凝固しており、実質的に
非接合構造をなしておりまた高分子弾性体 (C) が基材 (I) に約
0.15 mm 沈み込んでいることを確認した。更に、このシート状
物を基材 (I) と表面多孔層 (D) との界面でスライスし、基材
25 (I) 中の繊維成分と高分子弾性体 (B) および高分子弾性体
(C) との割合を、溶剤抽出法で求めたところ62:38であった。

表面仕上げ層 (E) の形成

ポリウレタン樹脂（芳香族イソシアネート系ポリエステル／ポリエーテルポリウレタン、100%伸長モジュラス： 250 kg/cm^2 ）を10%含有する有機溶剤溶液に黒色トナーを添加した塗料を表面仕上げ層（E）として用いた。該塗料を、表面多孔層（D）
5 上に110メッシュのグラビアロールで2回塗布し、乾燥した後、子牛の毛穴調エンボスを用いて180℃でエンボスを行い、更に前記塗料に艶調整剤（シリカ）を加えたものを110メッシュグラビアロールで1ロール塗布し、乾燥した。得られたシート状物は、厚さ1.40mm、重さ530g/m²、見掛密度0.38g/cm³
10 であつた。

プレス加工

次いで得られたシート状物の基材（I）側を160℃、銀面層（II）側を80℃の平滑金属ロールに接触させ、加圧圧力を100kg/cmの線圧で線速度2m/minでプレスした。

15 揉み加工

次いで得られたシート状物を遠赤外線加熱を有するソロバン珠揉み機で揉み処理を行った。得られたシート状物は、ソフト性に富むとともに基材層（I）の腰が適度に強く、表面のシボ感も優れており、カンガルー調の皮革様シート状物であつた。得られた皮革様シート状物の基材層（I）と銀面層（II）との界面でスライスし、基材層（I）と銀面層（II）との厚さ、見掛密度を測定した。これらの特性値を表3に示す。

[比較例8]

実施例1で作成したプレス加工前のシート状物の基材（I）側を
25 表面温度220℃、銀面層（II）側を80℃の平滑金属ロールに接触させ、圧力を650kg/cmの線圧で線速度2m/minでプレスした。得られたシート状物は、含浸樹脂が部分的に融着してお

り、風合いが硬く、紙状で革らしさに欠けていた。結果を表 3 に示す。

〔比較例 9〕

実施例 1 で作成したプレス加工前のシート状物を温度 80℃、圧力 50 kg/cm、線速度 2 m/min でプレスした。得られたシート状物は、プレスによる密度アップ効果が少なく、腰がなく、表面の折れシボ感が不十分であった。結果を表 3 に示す。

〔比較例 10 および 11〕

実施例 1 の高分子弾性体 (C) として 100% 伸長モジュラスが 30 kg/cm² (比較例 10) および 180 kg/cm² (比較例 11) のポリウレタン弾性重合体を用いた。これを用いて実施例 1 の (2) の方法に準拠して、高分子弾性重合体 (C) として前記ポリウレタン弾性重合体を用いて皮革様シート状物を作成した。

100% 伸長モジュラスが 30 kg/cm² のポリウレタン弾性重合体を用いたものは、風合いは柔らかであるが反発弾性が強く、ややゴム状であった。

100% 伸長モジュラスが 180 kg/cm² のポリウレタン弾性重合体を用いたものは、風合いが硬く、特に低温時の硬さ増加が大きく好ましいものではなかった。

〔比較例 12〕

実施例 1 の高分子弾性重合体 (B) の代わりに同種原料を使用し、仕込み組成を変化させて、100% 伸長モジュラスが 30 kg/cm²、軟化温度 120℃ のポリウレタン弾性重合体を用いた。

これらを用いて実施例 1 - (2) に示した方法に準拠して高分子弾性重合体 (B) として前記ポリウレタン弾性重合体を用い、加圧温度 180℃ でプレスして皮革様シート状物を作成した。

得られたシート状物は、含浸樹脂が融着し非接合構造が少なく反

発弾性が強くゴム様であった。結果を表 3 に示す。

[比較例 1 3]

ポリマージオールとしてポリテトラメチレングリコール (Mw 600) とポリカプロラクトン (Mw 850) とをモル比で 60 / 40 に混合したものを用いた。これらとジフェニルメタンジイソシアネート、エチレングリコールとを DMF 中で反応させポリウレタン弾性重合体 (100% 伸長モジュラス 330 kg / cm²、軟化温度 215℃) を得た。得られたポリウレタン弾性重合体の 15% 溶液に、アルキレンエーテル変成シリコン、カルピノール変成シリコン、セルローズ系添加剤、および黒色トナーを添加し、含浸溶液を作成した。

これを実施例 1 の含浸溶液の代わりに使用し、加圧温度 180℃、線速度 1 m / min でプレスする以外は実施例 1 - (2) の方法に準拠して実施した。得られたシート状物は風合いが硬く、挫掘感が残っていた。結果を表 3 に示す。

表 1

	比較例 1	実施例 1 - (1)	実施例 1 - (2)	実施例 1 - (3)	実施例 2
不織布 (A) の 平均単繊度 (de)	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
基材 (I) の 見掛密度 (g/cm ³)	0.37	0.40	0.43	0.47	0.40
基材 (I) 中の 重量比 (A) : (B) + (C)	56:44	56:44	56:44	56:44	56:44
銀面層 (II) の 厚さ (mm)	0.12	0.11	0.11	0.10	0.11
20%伸長荷重 (タテ) (Kg/cm) (σ 20)	3.4	3.0	3.2	3.2	3.0
5%伸長荷重 (タテ) (Kg/cm) (σ 5)	0.9	0.5	0.6	0.6	0.5
σ 20/ σ 5 (タテ)	3.8	6.0	5.3	5.3	6.0
20%伸長荷重 (ヨコ) (Kg/cm) (σ 20)	0.9	0.7	0.7	0.7	0.7
5%伸長荷重 (ヨコ) (Kg/cm) (σ 5)	0.20	0.08	0.08	0.08	0.08

$\sigma 20/\sigma 5$ (ヨコ)	4.5	8.7	8.7	8.7	8.7
基材(I)と銀面 層(II)との剥離 強力(Kg/cm)	2.74	2.79	2.70	2.75	2.70
微細孔孔径 (μm)	0	0	0	0	0.5~15
微細孔個数 (個/cm ²)	0	0	0	0	112
透湿度 (mg/cm ² ·hr)	5.2	5.0	5.0	5.1	7.2
通気度 (リットル/cm ² ·hr)	0	0	—	—	1.2
加圧圧力(P) (Kg/cm)	0	35	200	400	35
加圧温度(T) (℃)	—	180	180	180	180
P × T	—	6300	36000	72000	6300
風合い	×	◎	○	○	◎
腰の強さ	×	○	○	◎	○
表面シボ感	×	○	○	○	○

表 2

	比較例 2	実施例 3 - (1)	比較例 3	実施例 3 - (2)
不織布 (A) の 平均単繊度 (de)	0.003	0.003	0.003	0.003
基材 (I) の見掛密度 (g/cm ³)	0.37	0.42	0.36	0.42
基材 (I) 中の重量比 (A) : (B) + (C)	57:43	57:43	57:43	57:43
銀面層 (II) の厚さ (mm)	0.13	0.11	0.12	0.12
20%伸長荷重 (タテ) (Kg/cm) (σ 20)	3.3	3.0	3.5	3.2
5%伸長荷重 (タテ) (Kg/cm) (σ 5)	0.9	0.6	1.0	0.8
σ 20/ σ 5 (タテ)	3.7	5.2	3.5	5.1
20%伸長荷重 (ヨコ) (Kg/cm) (σ 20)	0.9	0.7	0.9	0.7
5%伸長荷重 (ヨコ) (Kg/cm) (σ 5)	0.20	0.09	0.23	0.08
σ 20/ σ 5 (ヨコ)	4.5	7.8	3.9	8.8
基材 (I) と銀面層 (II) との剥離強力 (Kg/cm)	2.70	2.72	2.65	2.63

加圧圧力 (P) (Kg/cm)	0	100	0	100
加圧温度 (T) (℃)	—	130	—	180
P × T	—	13000	—	18000
風合い	×	◎	×	○
腰の強さ	×	○	×	○
その他	挫掘感有	—	—	—

表 3

	実施例 4	比較例 8	比較例 9	比較例 12	比較例 13
不織布 (A) の 平均単繊度 (de)	0.1	—	—	—	—
基材 (I) の 見掛密度 (g/cm ³)	0.43	0.78	0.36	0.62	0.40
基材 (I) 中の 重量比 (A) : (B) + (C)	62:38	62:38	62:38	62:38	62:38
銀面層 (II) の 厚さ (mm)	0.15	0.09	0.13	0.10	0.11
20%伸長荷重 (タテ) (Kg/cm) (σ 20)	4.20	2.9	3.3	3.3	3.6
5%伸長荷重 (タテ) (Kg/cm) (σ 5)	0.8	0.7	0.8	1.0	1.0
σ 20/ σ 5 (タテ)	5.3	4.1	4.1	3.3	3.6
20%伸長荷重 (ヨコ) (Kg/cm) (σ 20)	1.0	0.8	0.9	0.9	1.0
5%伸長荷重 (ヨコ) (Kg/cm) (σ 5)	0.15	0.13	0.20	0.23	0.30

σ_{20}/σ_5 (ヨコ)	6.7	4.5	4.5	3.9	3.3
基材(I)と銀面 層(II)との剥離 強力(Kg/cm)	2.8	2.45	2.75	2.65	2.63
加圧圧力(P) (Kg/cm)	100	650	50	200	200
加圧温度(T) (℃)	160	220	80	180	180
P × T	16000	14300	4000	36000	36000
風合い	○	ゴムライク	×	ゴムライク	×
腰の強さ	○	○	×	○	○

産業上の利用可能性

本発明の皮革様シート状物は、通気性、透湿性に優れ、風合いが
 5 柔らかく、かつ、大きな変形力が加わった場合においても伸びすぎ
 ず、一定の伸び止め感を有するカンガルー調の皮革様シート状物で
 ある。更に、該皮革様シート状物は、基材(I)と銀面層(II)と
 の剥離強力が強く、靴用素材等として適したものである。

請求の範囲

1. 単繊維度 0.2 d e 以下の極細繊維束からなる不織布 (A) と高分子弾性体 (B) および高分子弾性体 (C) とからなる基材
- 5 (I) の少なくとも片面に、高分子弾性体 (C) からなる表面多孔層 (D) および表面仕上げ層 (E) からなる銀面層 (II) を有する皮革様シート状物において、
 - (1) 基材 (I) の見掛密度が、 $0.37 \sim 0.65 \text{ g/cm}^3$ 、
 - (2) 基材 (I) 中の不織布 (A) と高分子弾性体 (B) および高
 - 10 分子弾性体 (C) との重量比が $45 : 55 \sim 69 : 31$ 、
 - (3) 銀面層 (II) の厚さが、 $0.01 \text{ mm} \sim 0.18 \text{ mm}$ 、
 - (4) 皮革様シート状物のタテおよびヨコの 20% 伸長荷重 (σ_{20}) / 5% 伸長荷重 (σ_5) の比が、5 以上 20 以下であること、
- 15 を満足する範囲にあることを特徴とする皮革様シート状物。
2. 該基材 (I) と該銀面層 (II) との剥離強力が、少なくとも 2.5 Kg/cm である請求の範囲 1 記載の皮革様シート状物。
3. 該銀面層 (II) に、孔径 $0.5 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$ の微細孔が少なくとも 50 個/cm^2 存在する請求の範囲 1 または 2 記載の皮革
- 20 様シート状物。
4. 該皮革様シート状物の透湿度が少なくとも $5 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{hr}$ 、通気度が少なくとも $0.5 \text{ リットル/cm}^2 \cdot \text{hr}$ である請求の範囲 3 記載の皮革様シート状物。
5. 該高分子弾性体 (B) の 100% 伸長モジュラスが $40 \sim 3$
- 25 00 Kg/cm^2 である請求の範囲 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の皮革様シート状物。
6. 該高分子弾性体 (C) の 100% 伸長モジュラスが $40 \sim 1$

50 Kg / cm²である請求の範囲1～5のいずれか1項記載の皮革様シート状物。

7. 単繊維0.2 de以下の極細繊維束からなる不織布(A)と高分子弾性体(B)および高分子弾性体(C)とからなる基材

5 (I)の少なくとも片面に、高分子弾性体(C)からなる表面多孔層(D)と表面仕上げ層(E)とからなる銀面層(II)を有する皮革様シート状物の製造方法において、

(5) 基材(I)を製造するにあたり、極細繊維束形成性繊維からなる不織布(a)に高分子弾性体(B)の溶液を含浸し、該不織布(a)をその厚さの95%以下の間隙で圧縮、スクイズした後、圧縮回復しない間に高分子弾性重合体(C)の溶液を塗布し、その一部を該不織布(a)中に浸透させ、次いで該不織布(a)中の高分子弾性体(B)および高分子弾性体(C)を該不織布(a)を構成する極細繊維束形成性繊維と実質的に非接合状態に凝固し、脱溶媒、乾燥させること、

(6) 基材(I)の少なくとも片面に、高分子弾性体(C)からなる表面多孔層(D)を形成した後、不織布(a)を極細化処理し、更にその表面に表面仕上げ層(E)を形成する前あるいは後に、高分子弾性体(B)および高分子弾性体(C)の軟化温度に対してマイナス100℃～マイナス10℃の温度範囲でプレスし、元の厚さの60%～95%に減少せしめること、

(7) 該基材(I)と該銀面層(II)とからなる皮革様シート状物を揉み加工し、皮革様シート状物のタテおよびヨコの20%伸長荷重(σ_{20}) / 5%伸長荷重(σ_5)の比が、5以上20以下とすること、

を特徴とする皮革様シート状物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04900

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ D06N3/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHEDMinimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ D06N3/00-3/18Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-330474, A (Kuraray Co., Ltd.), 29 November, 1994 (29. 11. 94) (Family: none)	1-7
A	JP, 6-264371, A (Teijin Kohdore K.K.), 20 September, 1994 (20. 09. 94) (Family: none)	1-7
A	JP, 6-192966, A (Kanebo, Ltd.), 12 July, 1994 (12. 07. 94) (Family: none)	1-7
A	JP, 60-43475, B2 (Kuraray Co., Ltd.), 28 September, 1985 (28. 09. 85) (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 January, 1999 (18. 01. 99)Date of mailing of the international search report
2 February, 1999 (02. 02. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ D06N3/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ D06N3/00-3/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-1999年
日本国実用新案登録公報 1996-1999年
日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 6-330474, A (株式会社クラレ) 29. 11月. 1994 (29. 11. 94) (ファミリーなし)	1-7
A	J P, 6-264371, A (帝人コードレ株式会社) 20. 09月. 1994 (20. 09. 94) (ファミリーなし)	1-7
A	J P, 6-192966, A (鐘紡株式会社) 12. 07月. 1994 (12. 07. 94) (ファミリーなし)	1-7
A	J P, 60-43475, B2 (株式会社クラレ) 28. 09月. 1985 (28. 09. 85) (ファミリーなし)	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 01. 99

国際調査報告の発送日

0202.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐野健治

印

4 F

7722

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

